

EUR 202.1

COMMUNAUTÉ EUROPÉENNE DE L'ÉNERGIE ATOMIQUE - EURATOM

**DÉTERMINATION RAPIDE
DU RAPPORT D'INTENSITÉ DES RAIES SPECTRALES
PAR LA MÉTHODE D'AUTOCALIBRATION**

par

G. ROSSI

1963



**Centre Commun de Recherche Nucléaire
Etablissement d'Ispira — Italie**

**Service de Chimie
Section de Chimie Analytique et Minérale**

AVERTISSEMENT

Le présent document a été élaboré sous les auspices de la Commission de la Communauté Européenne de l'Energie Atomique (EURATOM).

Il est précisé que la Commission d'EURATOM, ses cocontractants ou toute personne agissant en leur nom :

- 1° — Ne garantissent pas l'exactitude ou le caractère complet des informations contenues dans ce document, ni que l'utilisation d'une information, d'un équipement, d'une méthode ou d'un procédé décrit dans le présent document ne portent pas atteinte à des droits privatifs.
- 2° — N'assument aucune responsabilité pour les dommages qui pourraient résulter de l'utilisation d'informations, d'équipements, de méthodes ou procédés divulgués dans le présent document.

Ce rapport est vendu au prix de 40 francs belges, sur demande adressée à : PRESSES ACADEMIQUES EUROPEENNES — 98, chaussée de Charleroi, Bruxelles 6.

Le paiement se fait par versement :

- à la BANQUE DE LA SOCIETE GENERALE (Agence Ma Campagne) — Bruxelles — compte N° 964.558,
- à la BELGIAN AMERICAN BANK AND TRUST COMPANY — New York — compte N° 121.86,
- à la LLOYDS BANK (Foreign) Ltd. — 10, Moorgate, London E.C.2,

en mentionnant la référence : « EUR 202.f — Détermination rapide du rapport d'intensité des raies spectrales par la méthode d'autocalibration ».

Achévé d'imprimer par Vaillant-Carmanne, S. A., Liège
Avril 1963.

EUR 202.f

COMMUNAUTÉ EUROPÉENNE DE L'ÉNERGIE ATOMIQUE - EURATOM

**DÉTERMINATION RAPIDE
DU RAPPORT D'INTENSITÉ DES RAIES SPECTRALES
PAR LA MÉTHODE D'AUTOCALIBRATION**

par

G. ROSSI

1963



Centre Commun de Recherche Nucléaire

Etablissement d'Ispira — Italie

Service de Chimie

Section de Chimie Analytique et Minérale

TABLE DES MATIERES

1 — INTRODUCTION	5
2 — APPLICATIONS	10
2.1 — Raie analytique et raie de référence sans fond continu	10
2.2 — Raie analytique et raie de référence avec fond continu égal pour les deux	12
2.3 — Raie analytique et raie de référence avec fond continu à côté d'une seule	
d'entre elles	12
2.4 — Raie analytique et raie de référence ayant un fond continu différent . .	14
3 — PRECISION	14
4 — REGLE SPECIALE POUR LE CALCUL DES INTENSITES	17
BIBLIOGRAPHIE	20

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I	Détermination des rapports d'intensité	
	$\frac{I_{Hg} \ 2652}{I_{Hg} \ 2653,7}$ et $\frac{I_{Hg} \ 2652}{I_{Hg} \ 2655,1}$	16
Tableau II	Détermination du rapport d'intensité	
	$\frac{I_O \ 7771,9}{I_A \ 7891,1}$	16
Tableau III	Liste des constantes physiques, unités de mesure et formules d'intérêt pour les spectrographistes	19

LISTES DES FIGURES

Fig. 1	Détermination du $\log \frac{I_A}{I_B}$ par la méthode d'autocalibration	6
Fig. 2a	Courbe de noircissement pour plaques Kodak S. A. 1 à 2500 A°	8
Fig. 2b	Courbe de la fonction de Seidel pour plaques Kodak S. A. 1 à 2500 A° . .	8
Fig. 3a	Courbe de noircissement pour plaques Kodak 1 N à 7800 A°	9
Fig. 3b	Courbe de la fonction de Seidel pour plaques Kodak 1 N à 7800 A°	9

Fig. 4	Détermination du $\log \frac{I_A}{I_B}$ par la méthode d'autocalibration ; raie analytique et raie de référence sans fond continu	11
Fig. 5	Détermination du $\log \frac{I_A}{I_B}$ par la méthode d'autocalibration ; raie analytique et raie de référence avec fond continu à côté d'une seule ou des deux raies	13
Fig. 6	Détermination du $\log \frac{I_A}{I_B}$ par la méthode d'autocalibration ; raie analytique et raie de référence avec fond continu différent	15
Fig. 7	Règle spéciale pour le calcul des intensités	18

DÉTERMINATION RAPIDE DU RAPPORT D'INTENSITÉ DES RAIES SPECTRALES PAR LA MÉTHODE D'AUTOCALIBRATION

RESUME

On a étudié la possibilité d'appliquer la méthode d'autocalibration à l'analyse quantitative de routine. Les rapports d'intensité des raies spectrales, corrigés en tenant compte du fond continu peuvent être calculés avec autant de précision sans tracer les courbes de calibration des plaques. Sur cette base, une règle spéciale destinée aux utilisateurs a été conçue pour l'élaboration de ces calculs.

SUMMARY

The possibility to apply the self-calibrating method to routine analysis was studied. Intensity ratios of the spectral lines, with the background correction, may be calculated with high accuracy without tracing plate calibration curves. On this basis, a special slide rule was realized for intensity ratios calculations.

1 — INTRODUCTION

Parmi les différentes méthodes utilisées pour obtenir les rapports d'intensité des raies spectrales et tracer la courbe de dosage, la méthode d'autocalibration (1) est celle qui, du point de vue photographique, donne la plus grande précision et permet en même temps d'effectuer facilement la correction pour le fond continu.

Cette méthode est basée sur le principe suivant :

Si l'on enregistre un spectre en plaçant devant la fente du spectrographe un secteur ou un philtre à échelons, il est possible de tracer des courbes caractéristiques de noircissement pour la raie analytique et la raie de référence (A et B de la fig. 1).

La distance entre ces deux courbes, mesurée à un niveau d'opacité convenablement choisi O_x dans la zone rectiligne des deux courbes représente la valeur du rapport d'intensité des deux raies (2).

Au cas où il y aurait lieu d'effectuer la correction pour le fond, on trace la courbe caractéristique de noircissement pour le fond par extrapolation des valeurs d'opacité dont on dispose. Au même niveau d'opacité O_x on détermine l'intensité relative des raies et du fond, et on calcule la différence. Pour procéder plus rapidement, on peut opérer de la manière suivante :

Appelons A, B et F les courbes caractéristiques de noircissement respectives de la raie analytique, de la raie de référence et du fond continu (fig. 1). La distance mesurée à une certaine opacité O_x entre la courbe A et la courbe F correspond à la valeur de (échelle inférieure sur l'abscisse) :

$$\log \frac{I_A + I_F}{I_F}$$

9

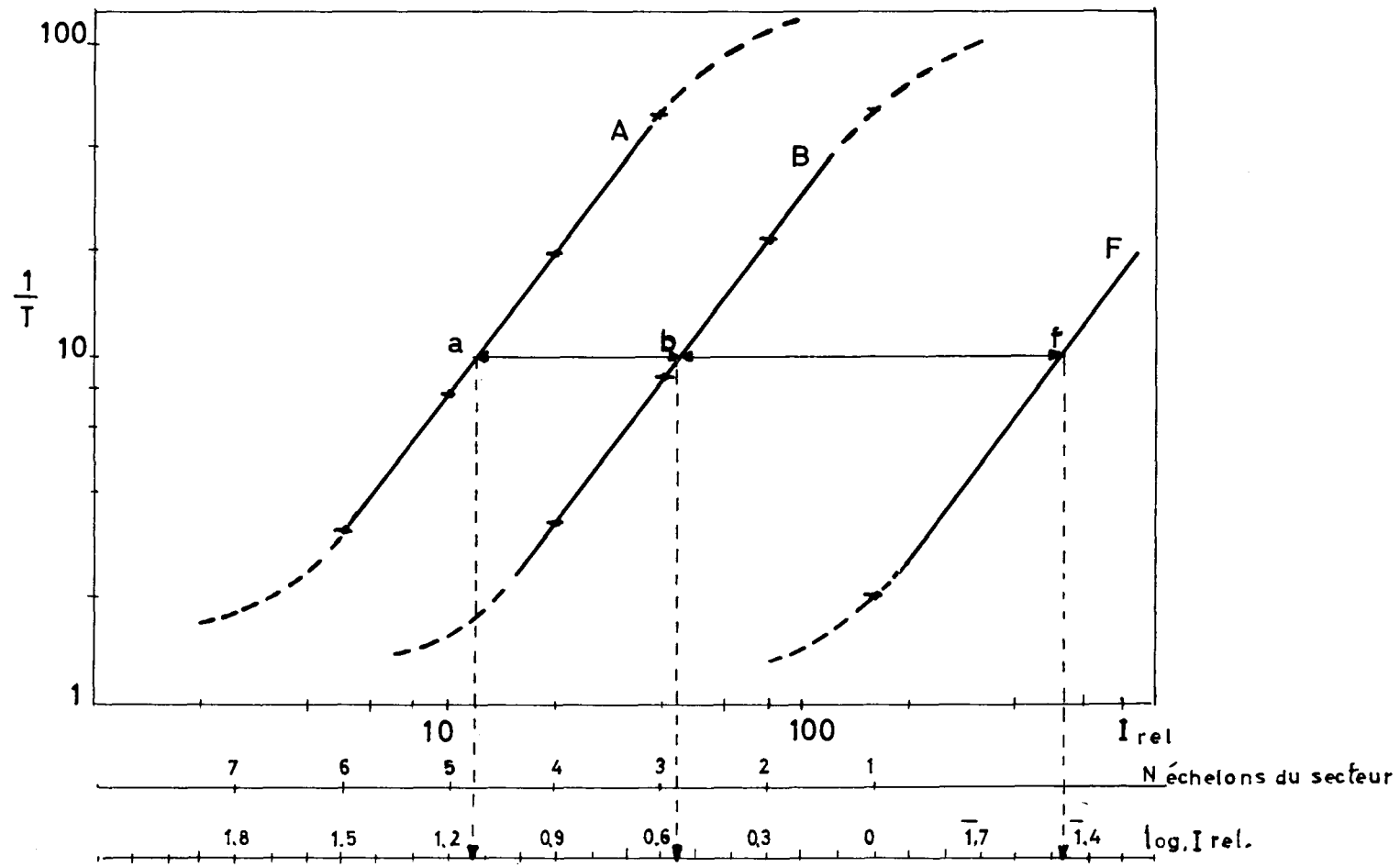


Fig. 1 — Détermination du $\log \frac{I_A}{I_B}$ par la méthode d'autocalibration. Pour tracer le diagramme on utilise l'échelle I_{rel} croissante de gauche à droite. Pour la lecture on utilise l'échelle $\log I_{rel}$ croissante de droite à gauche.

de même, la distance entre la courbe B et la courbe F donne :

$$\log \frac{I_B + I_F}{I_F}$$

Si $x = \frac{I_A + I_F}{I_F}$, et $x' = \frac{I_B + I_F}{I_F}$, la différence entre $\log (x - 1)$ et $\log (x' - 1)$ est égale à $\log \frac{I_A}{I_B}$.

Au cas où le fond continu est différent pour les deux raies on construit la courbe caractéristique de noircissement pour les deux fonds. La distance entre la courbe A et la courbe de son fond FA donnera :

$$\log \frac{I_A + I_{FA}}{I_{FA}} = \log x$$

la distance entre la courbe B et la courbe de son fond FB donnera :

$$\log \frac{I_B + I_{FB}}{I_{FB}} = \log x'$$

la différence entre $\log (x - 1)$ et $\log (x' - 1)$ est égale à :

$$\log \frac{I_A}{I_B} + \log \frac{I_{FB}}{I_{FA}} \quad (I)$$

la distance entre les deux courbes des fonds correspond à :

$$\log \frac{I_{FA}}{I_{FB}} \quad (II)$$

la somme ou la différence (dans le cas de $FA < FB$) entre (I) et (II) donne enfin :

$$\log \frac{I_A}{I_B}$$

Ces calculs sont considérablement simplifiés par l'adoption soit des tables publiées par Mitchel (3) qui donnent les valeurs de $\log (x - 1)$ correspondant aux valeurs de $\log x$, soit de la règle conçue par J. Haaland (4) qui permet d'obtenir immédiatement la différence entre les valeurs de $\log (x - 1)$ et $\log (x' - 1)$ en la calculant avec les valeurs de $\log x$ et $\log x'$.

La principale cause d'erreur dans le cas de la correction pour le fond réside dans le fait que l'on ne dispose souvent que d'une ou deux lectures microphotométriques pour le fond dont les valeurs d'opacité tombent, dans la plupart des cas, en dehors de la zone rectiligne de la courbe de noircissement. L'extrapolation vers les valeurs plus élevées d'opacité, visant à tracer une courbe de noircissement parallèle à celle de la raie à laquelle est appliquée la correction, est très souvent imprécise et dépend des critères adoptés par l'analyste.

Des résultats plus précis sont toutefois obtenus si, pour tracer les courbes caractéristiques de noircissement, les valeurs d'opacité sont remplacées par les valeurs de la fonction de Seidel (5, 6). Cette fonction, dont l'emploi est désormais général, permet en effet de prolonger la partie rectiligne de la courbe de noircissement vers la zone d'opacité la plus faible.

Les figures 2 et 3 représentent les courbes caractéristiques de noircissement et les courbes correspondantes de la fonction de Seidel respectivement obtenues pour les plaques Kodak S. A. 1 (7) et Kodak 1 N. La linéarité persiste encore à des valeurs d'opacité corres-

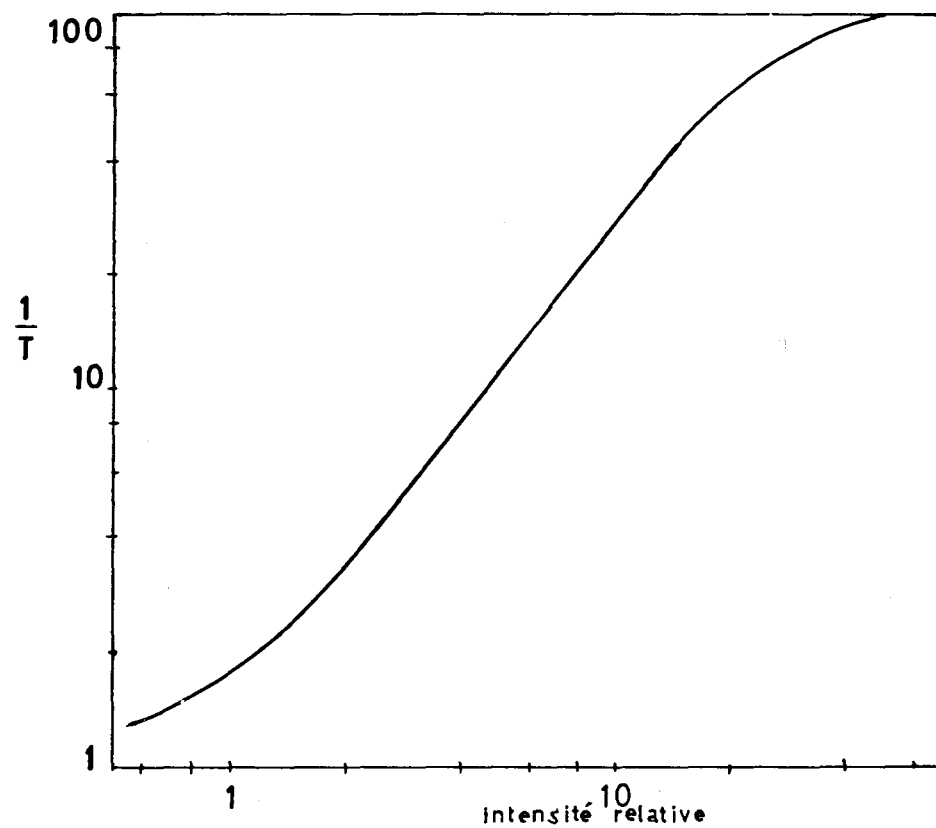


Fig. 2a — Courbe de noircissement pour plaques Kodak S. A. 1 à 2500 Å°

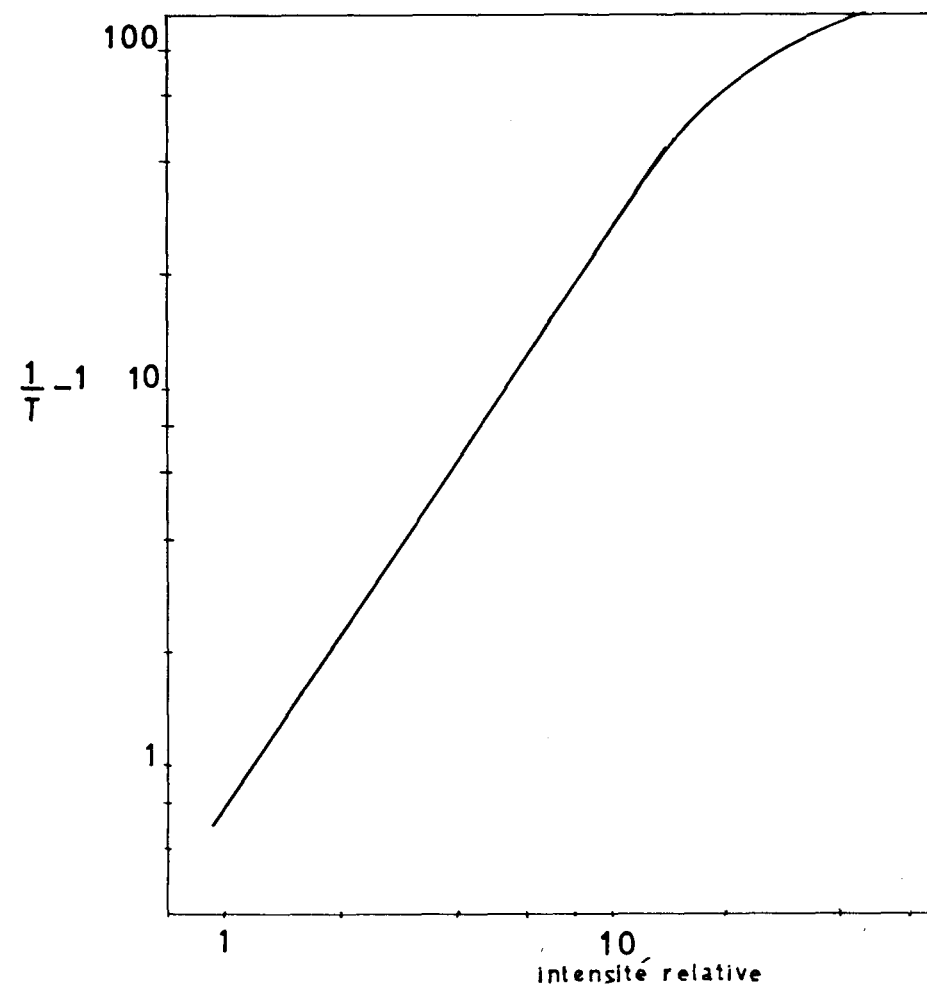


Fig. 2b — Courbe de la fonction de Seidel pour plaques Kodak S. A. 1 à 2500 Å°

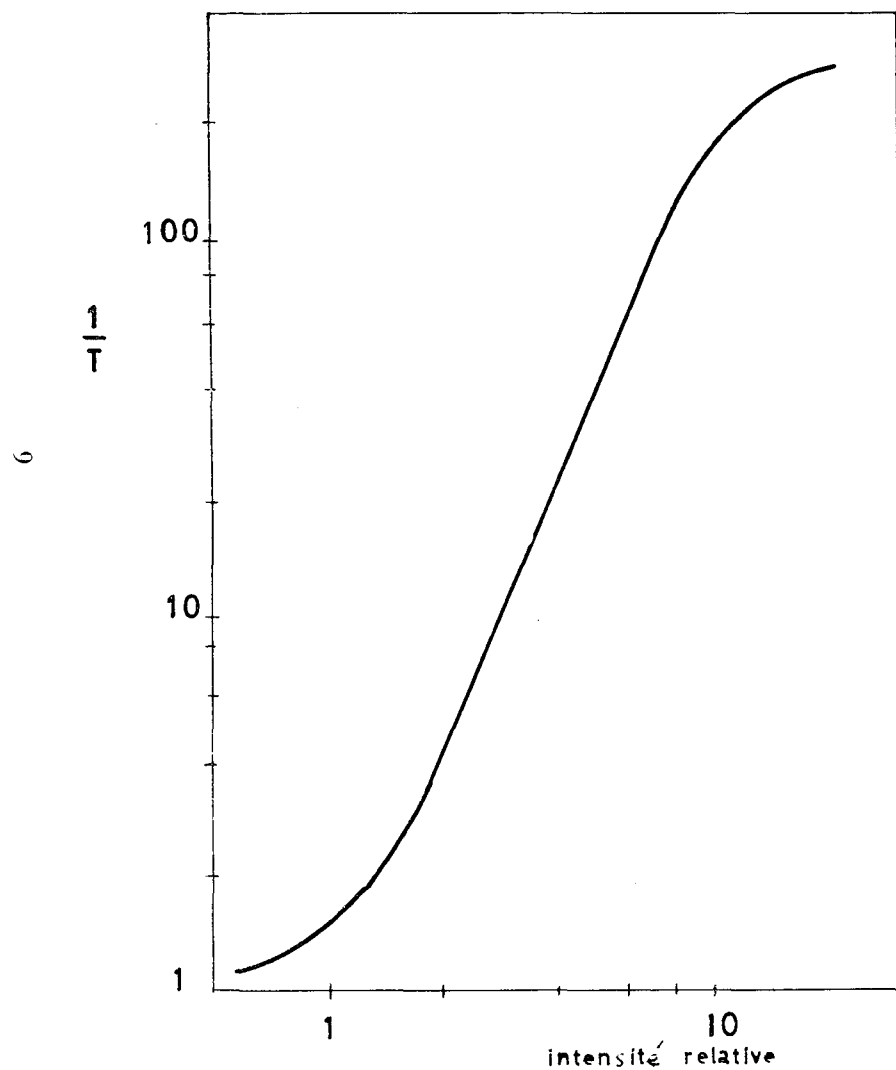


Fig. 3a — Courbe de noircissement pour plaques Kodak 1N à 7800 Å°

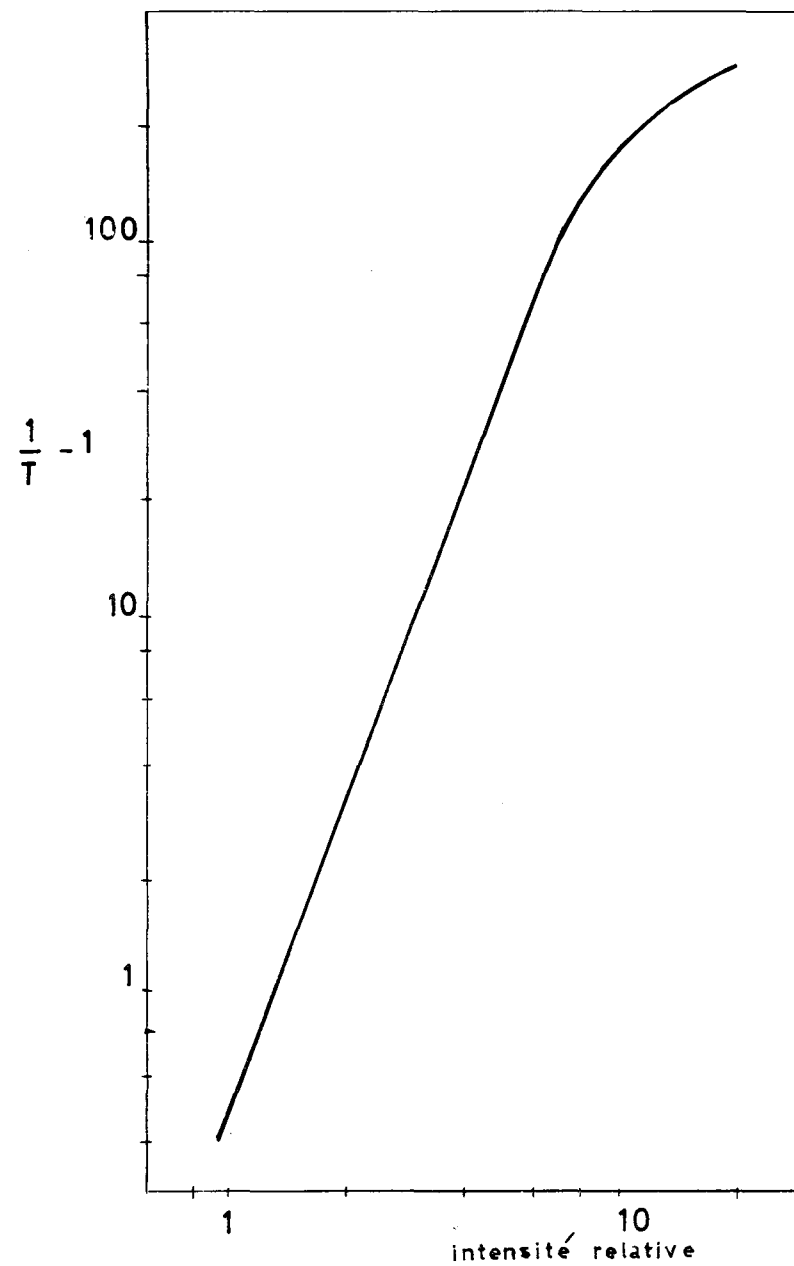


Fig. 3b — Courbe de la fonction de Seidel pour plaques Kodak 1N à 7800 Å°

pondant à des densités de 0,2 pour les plaques Kodak S. A. 1 (développement 3 à 20° en solution Kodak D-19 b) et 0,1 pour les plaques Kodak 1 N (développement 4' à 18° en solution Kodak D-19 b).

Des résultats comparables ont été obtenus pour d'autres types de plaques Kodak (8) et pour les plaques Ilford Zenith (9). La procédure utilisée pour la détermination des rapports d'intensité entre deux raies et pour la correction du fond est identique. Toutefois il est beaucoup plus simple et plus sûr de tracer la courbe de noircissement pour le fond, étant donné que les valeurs d'opacité tombent pour celui-ci dans la zone rectiligne de cette courbe.

D'autre part, on a constaté (10) que pour les valeurs d'opacité du fond correspondant à des densités comprises entre 0,1 et 0,2 la correction à apporter est vraiment négligeable et par conséquent, à moins qu'il ne s'agisse de cas particuliers, inutile.

Cette méthode présente sans aucun doute l'inconvénient d'être très laborieuse, car il est nécessaire de convertir les lectures microphotométriques en valeur de la fonction de Seidel et de tracer ensuite pour chaque détermination analytique les courbes caractéristiques pour chaque raie examinée et pour le fond, s'il existe. Cette méthode ne se prête donc pas à une application aux cas d'analyses de routine pour lesquelles le facteur temps revêt une importance notable.

2 — APPLICATIONS

Ce travail a pour objet de démontrer qu'il est possible de parvenir à des résultats assez précis à l'aide de calculs très simples, sans tracer de courbe de noircissement, la méthode d'auto-calibration devenant ainsi particulièrement utile, surtout pour les analyses de routine.

Il convient avant tout de distinguer les différents cas qui peuvent se présenter dans la pratique analytique, à savoir :

- 1) raie analytique et raie de référence sans fond continu ;
- 2) raie analytique et raie de référence avec fond continu égal pour les deux ;
- 3) raie analytique et raie de référence avec fond continu pour une seule d'entre elles ;
- 4) raie analytique et raie de référence avec fond continu différent.

Dans les calculs qui suivent, on a toujours utilisé les valeurs de la fonction de Seidel $W = \log \left(\frac{1}{T} - 1 \right)$.

La détermination du log du rapport d'intensité des deux raies s'effectue d'après une valeur préétablie W_x (dans notre cas $W_x = 0,6$ correspondant à une transmission de 20 % et une densité de 0,7). Le choix de la valeur de W_x s'effectue d'après les types de plaques utilisées et la nature du problème analytique à résoudre, mais sa valeur est généralement comprise entre 0,5 et 1.

2.1 — Raie analytique et raie de référence sans fond continu

A et B représentent les courbes partielles caractéristiques respectives de la raie analytique et de la raie de référence (fig. 4) et W_A et $W_{A'}$ les valeurs de Seidel correspondant à deux échelons contigus N_A et $N_{A'}$ de la raie analytique, tels qu'ils chevauchent la valeur W_x , W_B représente la valeur correspondant à l'échelon N_B de la raie de référence, et la valeur W_x lue sur les deux courbes correspond à deux échelons et (ou) fractions d'échelon N_x et $N_{x'}$.

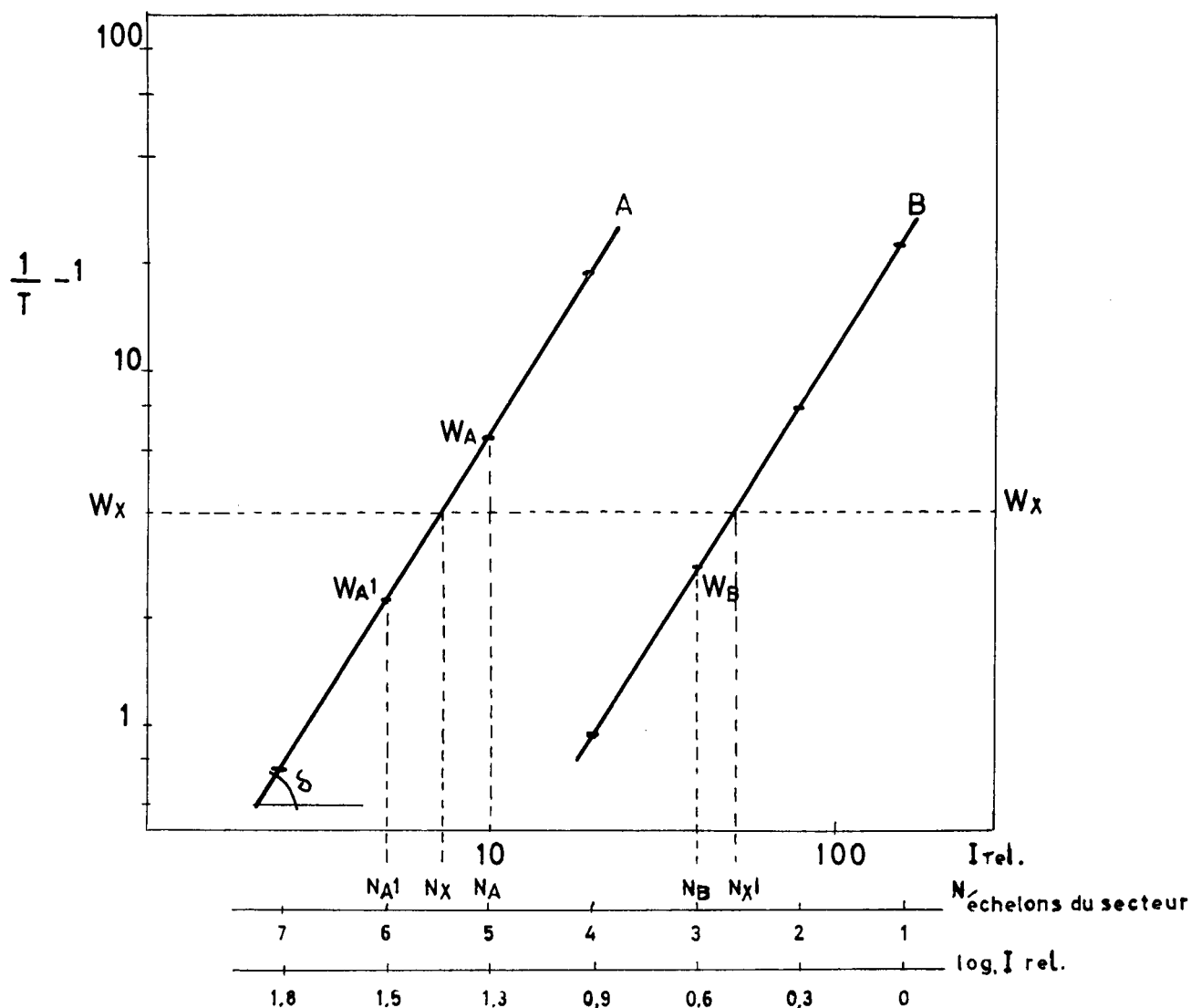


Fig. 4

Détermination du $\log \frac{I_A}{I_B}$ par la méthode d'autocalibration, raie analytique et raie de référence sans fond continu.

Or, la valeur analytique à déterminer est précisément $(N_x - N_{x'}) \log R$, où R est la raison du secteur (dans notre cas $R = 2$).

On obtient alors :

$$\frac{W_A - W_{A'}}{(N_{A'} - N_A) \log R} = \operatorname{tg} \delta$$

mais également

$$\frac{W_A - W_x}{(N_x - N_A) \log R} = \operatorname{tg} \delta; \quad \frac{W_x - W_B}{(N_B - N_x) \log R} = \operatorname{tg} \delta$$

où, en rappelant que $N_{A'} - N_A = 1$

$$N_x \log R = N_A \log R + \frac{W_A - W_x}{W_A - W_{A'}} \log R$$

et,

$$N_{x'} \log R = N_B \log R - \frac{W_x - W_B}{W_A - W_{A'}} \log R$$

en soustrayant enfin, on obtient :

$$(N_x - N_{x'}) \log R = \left[\Delta N + \frac{W_A - W_B}{W_A - W_{A'}} \right] \log R = \log \frac{I_A}{I_B}$$

ΔN est le nombre entier correspondant à la différence entre les échelons N_A et N_B et est estimé visuellement ; $\log R$ est une constante dépendant du secteur utilisé.

Trois lectures microphotométriques suffisent donc pour obtenir le rapport d'intensité.

Une formule analogue a été obtenue et sa signification expliquée par Breckpot (11).

2.2 — Raie analytique et raie de référence avec fond continu égal pour les deux

Considérons dans la figure 5 les courbes caractéristiques partielles A, B et F de la raie analytique, de la raie de référence et du fond continu et désignons par W_A et $W_{A'}$ les valeurs de Seidel correspondant à deux échelons contigus N_A et $N_{A'}$ de la raie analytique, par W_B la valeur correspondant à l'échelon N_B de la raie de référence et par W_F la valeur correspondant à l'échelon N_F du fond (en général 1^{er} échelon).

A la valeur W_X sur les trois courbes correspondent les échelons et (ou) fractions d'échelon N_x , $N_{x'}$ et $N_{x''}$. D'après ce qui a été exposé précédemment, on obtient :

$$(N_x - N_{x'}) \log R = \left[\Delta N + \frac{W_A - W_F}{W_A - W_{A'}} \right] \log R = \log \frac{I_A + I_F}{I_F} = \log x$$

où ΔN est égal à $N_A - N_F$

$$(N_{x'} - N_{x''}) \log R = \left[\Delta' N + \frac{W_B - W_F}{W_A - W_{A'}} \right] \log R = \log \frac{I_B + I_F}{I_F} = \log x'$$

où $\Delta' N$ est égal à $N_B - N_F$.

En calculant la différence entre les valeurs correspondantes de $\log (x - 1)$ et $\log (x' - 1)$ tirées des tables, ou à l'aide de la règle, on obtient $\log \frac{I_A}{I_B}$.

2.3 — Raie analytique et raie de référence avec fond continu à côté d'une seule d'entre elles

Cette situation représente une simplification du cas précédent. En nous référant encore à la figure 5, supposons que la correction pour le fond continu (courbe F) ne soit appliquée qu'à la raie analytique (courbe A).

Dans ce cas, on obtient :

$$(N_x - N_{x''}) \log R = \left[\Delta N + \frac{W_A - W_F}{W_A - W_{A'}} \right] \log R = \log \frac{I_A + I_F}{I_F} = \log x$$

$$(N_{x'} - N_{x''}) \log R = \left[\Delta' N + \frac{W_B - W_F}{W_A - W_{A'}} \right] \log R = \log \frac{I_B}{I_F} = \log x'$$

la différence entre $\log (x - 1)$ et $\log x'$ donne directement $\log \frac{I_A}{I_B}$.

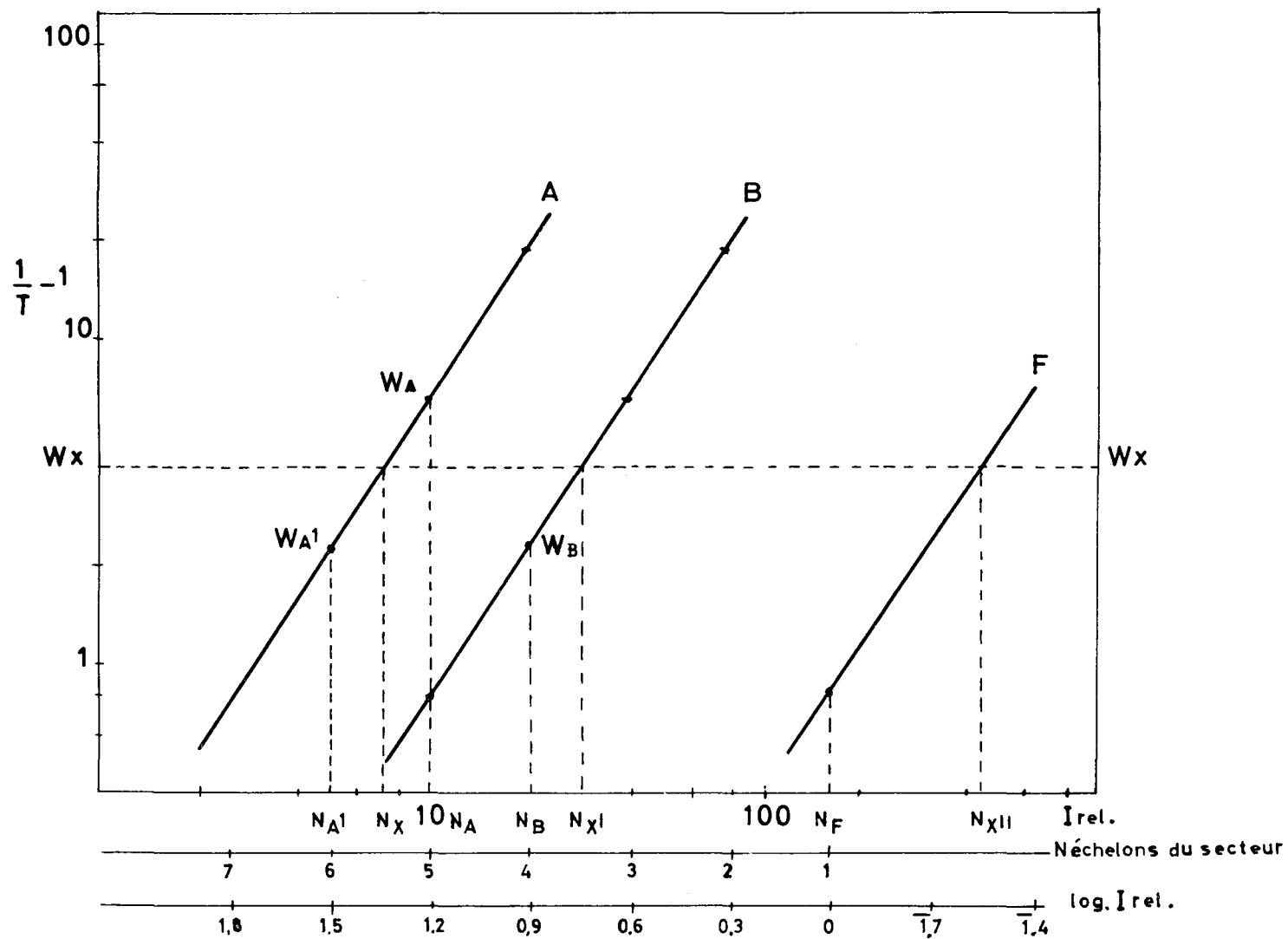


Fig. 5 — Détermination du $\log \frac{I_A}{I_B}$ par la méthode d'autocalibration, raie analytique et raie de référence avec fond continu à côté d'une seule ou des deux raies.

2.4 — Raie analytique et raie de référence ayant un fond continu différent

Ce cas non rare dans la pratique analytique est légèrement plus compliqué mais peut être résolu à l'aide d'équations. Le temps gagné pour calculer le rapport d'intensité des deux raies est toujours notable par rapport à la méthode graphique.

Soit A et B les courbes caractéristiques partielles des deux raies dont on désire déterminer le rapport d'intensité et F_A et F_B les courbes de leur fond continu respectif (fig. 6).

D'après ce que nous avons vu précédemment, on obtient :

$$(N_x - N_{x_1}) \log R = \left[\Delta N + \frac{W_A - W_{FA}}{W_A - W_{A'}} \right] \log R = \log \frac{I_A + I_{FA}}{I_{FA}} = \log x$$

$$(N_{x'} - N_{x'_1}) \log R = \left[\Delta' N + \frac{W_B - W_{FB}}{W_B - W_{B'}} \right] \log R = \log \frac{I_B + I_{FB}}{I_{FB}} = \log x'$$

La différence entre les valeurs correspondantes de $\log (x - 1)$ et $\log (x' - 1)$ donne :

$$\log \frac{I_A}{I_{FA}} - \log \frac{I_B}{I_{FB}},$$

c'est-à-dire :

$$\log \frac{I_A}{I_B} + \log \frac{I_{FB}}{I_{FA}}$$

il suffira d'ajouter la valeur de $\log \frac{I_{FA}}{I_{FB}}$ pour obtenir le rapport d'intensité correct.

La valeur de $\log \frac{I_{FA}}{I_{FB}}$ pouvant être immédiatement déduite de la figure par de simples considérations géométriques, est donnée par :

$$(N_{x_1} - N_{x'_1}) \log R = \left[\frac{W_{FA} - W_{FB}}{W_A - W_{A'}} \right] \log R = \log \frac{I_{FA}}{I_{FB}}.$$

Dans cette formule, le terme ΔN n'apparaît pas, étant donné que les lectures pour le fond sont toujours effectuées sur le premier échelon afin d'obtenir des valeurs de densité aussi élevées que possible, donc avec un moindre risque d'erreur.

Ainsi qu'on peut le noter, il est nécessaire, pour les solutions des différents cas, de disposer d'un minimum de 3 (1^{er} cas) à un maximum de 5 lectures microphotométriques (4^e cas) pour obtenir en quelques instants le rapport d'intensité. Pour un certain type de plaque et pour une région du spectre bien définie, si les conditions de développement sont maintenues assez constantes (en particulier si l'on dispose d'un appareil thermostatisé), le facteur $W_A - W_{A'}$ qui apparaît dans toutes les formules peut être considéré comme constant et égal à $\log R \cdot \text{tg} \delta_{mn}$ ce dernier terme représentant la pente moyenne de la courbe caractéristique obtenue à la même longueur d'onde pour un certain nombre m de mesures sur n plaques.

En pratique, la simplification des formules consiste en la lecture de deux valeurs minimum, et en cas de correction du fond continu, en quatre lectures au maximum.

3 — PRECISION

Même s'il n'a pas été procédé jusqu'ici à un nombre considérable de mesures, les premiers résultats sont fort probants et font apparaître la possibilité d'appliquer cette méthode à l'analyse quantitative de routine en parvenant à une plus grande précision.

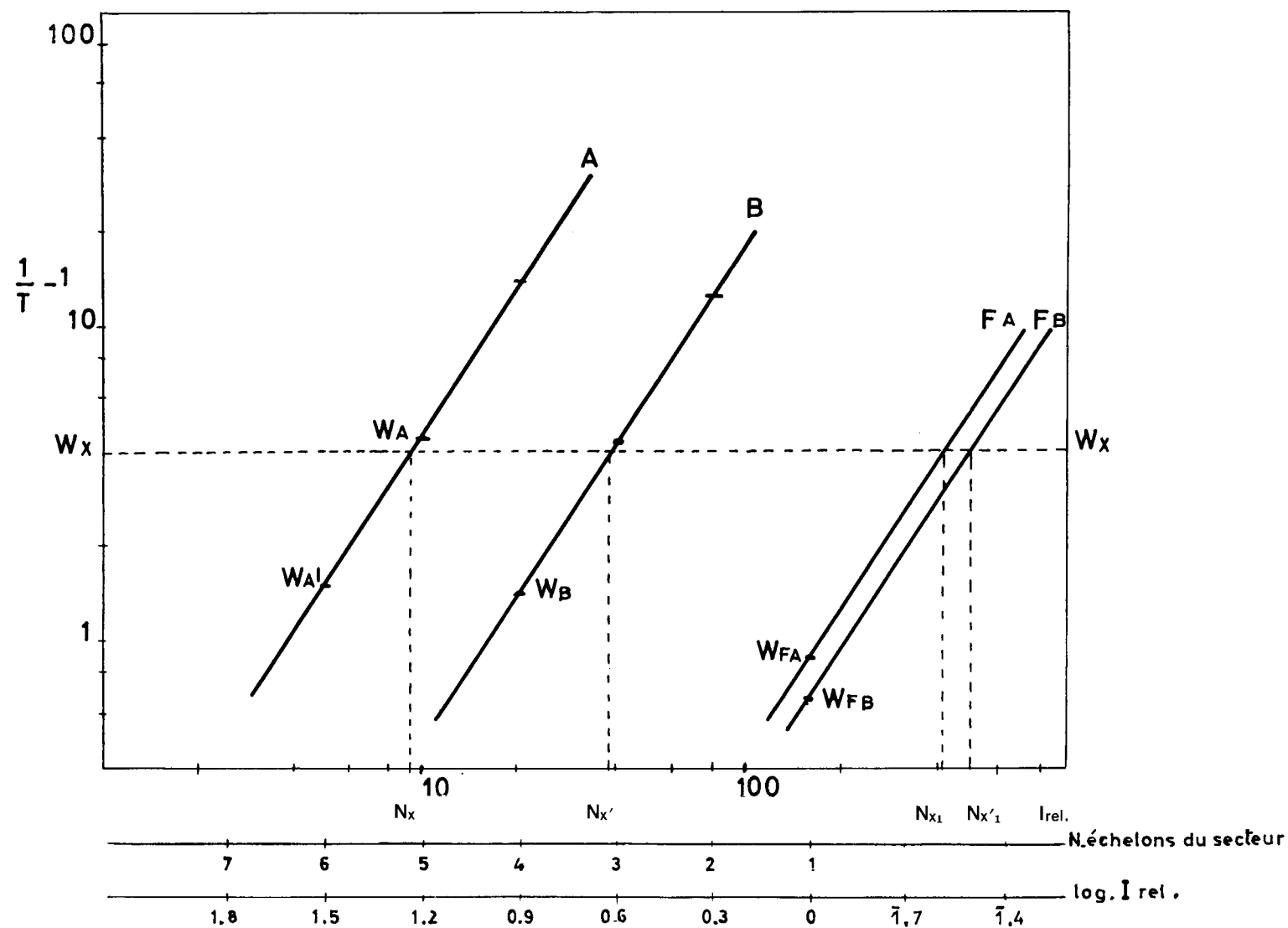


Fig. 6 — Détermination du $\log \frac{I_A}{I_B}$ par la méthode d'autocalibration, raie analytique et raie de référence avec fond continu différent.

TABLEAU I

Spectre	$\log \frac{I_{\text{Hg}} 2652}{I_{\text{Hg}} 2653,7}$			$\log \frac{I_{\text{Hg}} 2652}{I_{\text{Hg}} 2655,1}$		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
1	0,3	0,29	0,285	0,524	0,49	0,5
2	0,3	0,305	0,28	0,5	0,48	0,475
3	0,31	0,308	0,308	0,523	0,568	0,56
4	0,29	0,287	0,291	0,509	0,475	0,473
5	0,29	0,285	0,292	0,52	0,515	0,518

a = méthode de la courbe unique de calibration a $\lambda = 2650 \text{ \AA}$.
b = méthode d'autocalibration.
c = calcul.

Le tableau I indique les données relatives à la détermination des rapports d'intensité.

$$\frac{I_{\text{Hg}} 2652}{I_{\text{Hg}} 2653,7} \quad \text{et} \quad \frac{I_{\text{Hg}} 2652}{I_{\text{Hg}} 2655,1}$$

Sur une plaque Kodak SA1 on a enregistré 5 spectres du mercure en utilisant comme source une lampe ordinaire à vapeur de mercure avec bulbe de quartz.

L'image de la décharge a été projetée avec un agrandissement suffisant (4-5 fois) sur la fente du spectrographe (Jobin Yvon modèle Zélande) devant laquelle tournait un secteur logarithmique à échelons de raison 2. Les spectres ont été enregistrés avec des temps de pose variant de 10 s à 40 s.

Les données obtenues par le seul calcul (formule 1) sont presque identiques à celles qui ont été obtenues avec la méthode d'autocalibration et les deux concordent parfaitement avec les données fournies par la méthode classique de la courbe unique de noircissement.

Dans le tableau II sont regroupés les rapports d'intensité : $\frac{I_{\text{O}} 7771,9}{I_{\text{A}} 7891,1}$ relatifs à différents échantillons synthétiques CuO+ graphite, utilisés dans une recherche sur la méthode Fassel pour le dosage des gaz dans les métaux (12).

TABLEAU II

Echantillon	*	1	2	3	4
$\log \frac{I_{\text{O}} 7771,9}{I_{\text{A}} 7891,1}$	<i>a</i>	0,421	0,26	1,95	1,718
	<i>b</i>	0,431	0,252	1,952	1,73
	<i>c</i>	0,35	0,164	1,91	1,768

* $\left\{ \begin{array}{l} a = \text{méthode d'autocalibration.} \\ b = \text{calcul.} \\ c = \text{méthode d'autocalibration sans correction pour le fond.} \end{array} \right.$

Pour pouvoir effectuer la correction pour le fond continu après l'enregistrement des quatre spectres et avant le développement, la plaque (Kodak 1N) a été exposée à la lumière d'une lampe, en réglant l'intensité lumineuse et le temps de pose de manière à obtenir une densité d'environ 0.1 dans les zones non impressionnées précédemment.

Cela nous a permis de dépasser le seuil de sensibilité de la plaque et de faire ressortir le fond continu.

Outre la parfaite concordance constatée entre les différentes valeurs obtenues par le calcul (formule du 4^e cas) et les valeurs obtenues avec la méthode d'autocalibration, il convient de noter que le fait de négliger la présence du fond continu, peut conduire dans la pratique à des erreurs très importantes.

Ces deux expériences ont été effectuées dans le laboratoire de Spectrographie du service de Chimie, du Centre d'Etudes Nucléaires à Saclay.

4 — REGLE SPECIALE POUR LE CALCUL DES INTENSITES

Sur la base de ce qui est exposé ci-dessus, nous avons réalisé une règle spéciale permettant de calculer rapidement les rapports d'intensité des raies spectrales.

Elle résulte de la juxtaposition à certaines échelles d'une règle à calcul commerciale normale, des quatre échelles formant la règle conçue par J. Haaland (5.4). En outre, elle permet d'obtenir les valeurs de la fonction Seidel $W = \log \left(\frac{1}{T} - 1 \right)$ à partir des valeurs de densité D et de transmission en pourcentage. Elle est donc formée (fig. 7) de deux échelles A et B linéaires contenant chacune une série de logarithmes dont les valeurs sont comprises entre 2,7 et 1,9; (toutefois les valeurs négatives de l'échelle B ont été transformées pour des raisons pratiques en nombres négatifs) : deux échelles C et D de Gauss contiennent également une série de logarithmes dont les valeurs sont comprises entre 0,05 et 2,2, les échelles C et B étant marquées sur un premier dispositif mobile.

La fonction de ces quatre échelles consiste à pouvoir obtenir directement la différence entre les valeurs de $\log(x - 1)$ et $\log(x' - 1)$ à partir de $\log x$ et $\log x'$.

La face opposée de ce dispositif mobile comporte trois échelles, l'une de transmission T , exprimée en pourcentage, avec des valeurs de 1 à 100, la seconde de densité D avec des valeurs de 0 à 2 et la troisième de fonction Seidel W , avec des valeurs de -2 à 1.995. La lecture de ces trois échelles s'effectue à travers une fenêtre placée dans la face inférieure de la règle. Pour faciliter la lecture des différentes valeurs sur les trois échelles, valeurs qui seraient inscrites d'une manière trop serrée, les trois échelles sont tracées selon le critère suivant : l'échelle de transmission est linéaire de 100 à 50 et de 10 à 1, ce dernier intervalle étant multiplié par un facteur 10, et logarithmique de 50 à 10. Inversement, l'échelle de densité, linéaire de 0,3 à 1, est logarithmique de 0 à 0,3 et de 1 à 2, ce dernier intervalle étant également multiplié par un facteur 10. L'échelle de la fonction Seidel tracée par rapport aux valeurs de densité, paraît assez grande jusqu'à une valeur de $-0,6$ (correspondant à une densité de 0,1) et à une transmission de 80 % pour permettre des lectures précises. Après avoir obtenu les lectures photométriques (transmission ou densité selon le type d'instrument), celles-ci sont instantanément converties en valeurs de fonction de Seidel nécessaires au calcul avec les formules décrites ci-dessus. La règle est complétée d'une échelle logarithmique E contenant la série de nombres de 1 à 10 élevés au carré, d'une échelle logarithmique F des inverses, de deux échelles logarithmiques G et H contenant la série de nombres de 1 à 100 et d'une échelle linéaire I contenant les valeurs des logarithmes de 0 à 1. Les échelles F et G sont inscrites sur un second dispositif mobile sur la face inférieure duquel se trouvent les échelles pour le calculs

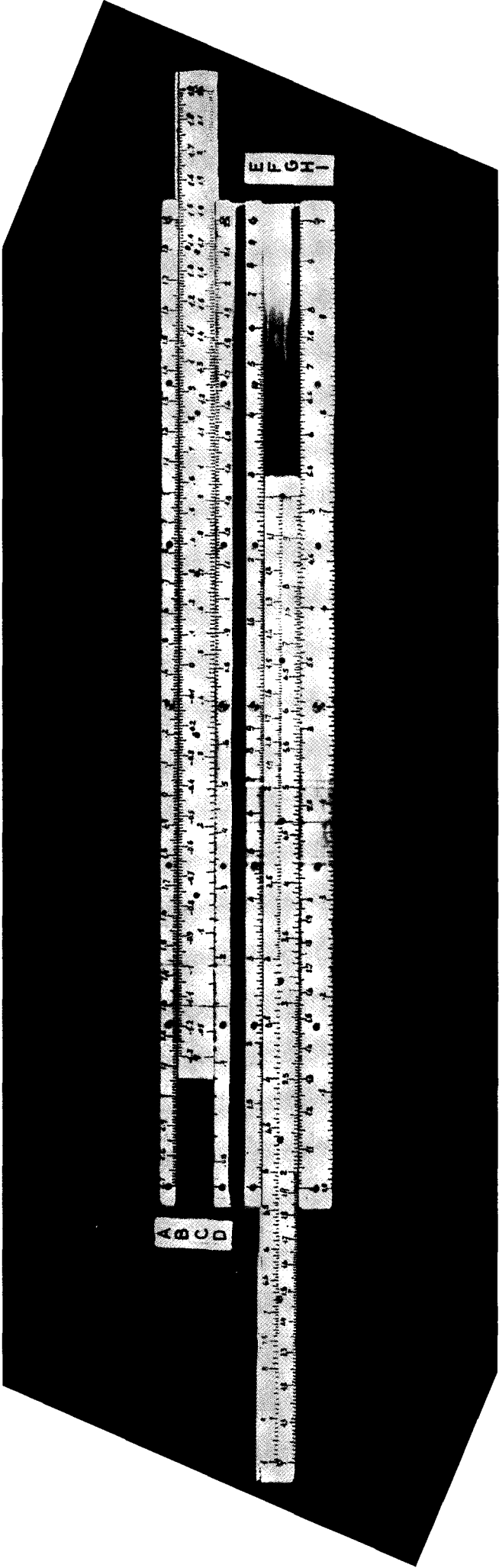


Fig. 7 — Règle spéciale pour le calcul des intensités.

du sinus et de la tangente des angles. Deux curseurs indépendants entourent respectivement les échelles A, B, C, D, et les échelles E, F, G, H, I. Enfin, le tableau III indique certaines constantes physiques, unités de mesure et formules d'un intérêt particulier, utilisées en spectrographie. Ces données, évidemment incomplètes, sont imprimées sur la face inférieure de la règle.

TABLEAU III

h constante de Planck	$6.624 : 10^{-27}$ erg. sec.
R_H constante de Rydberg pour hydrogène	109678 cm^{-1}
R_∞ const. de Rudberg pour masse inf.	109737 cm^{-1}
K const. de Boltzmann	$1.3805 \cdot 10^{-16}$ erg. degré $^{-1}$
σ const. de Stefan Boltzmann	$5.672 \cdot 10^{-5}$ erg. cm^{-2} degré $^{-4}$ sec. $^{-1}$
c vitesse de la lumière	$2.9979 \cdot 10^{10}$ cm. sec. $^{-1}$
N nombre d'Avogaro	$6.0233 \cdot 10^{23}$ mol. $^{-1}$
V_0 volume gaz idéal (0° C)	$24.4146 \cdot 10^3$ cm 3 atm. mol. $^{-1}$
e charge de l'électron	$4.8024 \cdot 10^{-10}$ u. e. s.
m masse de l'électron	$9.1086 \cdot 10^{-28}$ gr.
e/mc charge spécifique de l'électron	$1.7589 \cdot 10^7$ u. e. s. gr. $^{-1}$ sec. $^{-1}$ cm. $^{-1}$
λ_{cp} longueur d'onde Compton du proton	$1.3214 \cdot 10^{-13}$ cm.
λ_{ce} longueur d'onde Compton de l'électron	$2.4263 \cdot 10^{-10}$ cm.
α const. de structure fine	$7.2973 \cdot 10^{-3}$
μ magnéton de Bohr	$0.9273 \cdot 10^{-20}$ erg. oer $^{-1}$
$\pi_{ce}/4$ déplacement Zeeman par gauss	$4.67 \cdot 10^5$ cm. $^{-1}$ gauss $^{-1}$
λ_{\max} T. const. loi de déplacement de Wien	0.2898 cm.
$1\text{eV} = \text{cm}^{-1} 8067$	$= 1.60209 \cdot 10^{-12}$ erg. $= 1.1605 \cdot 10^4$ °K $= 1.2398 \cdot 10^{-4}$ cm. $= 2.41856 \cdot 10^{14}$ sec $^{-1}$
$1\text{Å} = \text{cm} 10^{-8}$	$= 10^{-4} \mu = 10^{-1} \text{m}\mu = 100 \mu\mu$
longueur d'onde standard de référence (15° C, 760 mm Hg) : Cd 6438, 4696 Å°	
longueur d'onde des différents rayonnements (en Å°)	
rayons cosmiques 0,0005	
rayons gamma 0,005-1,4	
rayons X 0,1-100	
ultraviolet en dessous de 4000	
spectre visible 4000-7000	
infrarouge au-delà de 7000	
ondes hertziennes au-delà de $2,2 \cdot 10^6$	
formule de Hartmann $\lambda = \lambda^0 + \frac{c}{d - d_0}$	
largeur à mi-hauteur Doppler $\Delta = 0,72 \cdot 10^{-6} \lambda \sqrt{T/M}$	

Remerciements

Que Monsieur J. Artaud, chef du Laboratoire de Spectrographie optique au C. E. N. à Saclay, trouve ici les remerciements de l'auteur pour avoir bien voulu l'accueillir dans son laboratoire en permettant ainsi l'élaboration de la partie expérimentale de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 — L. H. AHRENS, S. R. TAYLOR — Spectrochemical Analysis II ed. Addison-Wesley Publ. Co. London (1961).
- 2 — L. W. STROCK — Spectrum Analysis with the carbon arc cathode layer — Adam Hilger London (1936).
- 3 — S. R. MITCHELL — The spectrographic analysis of soils, plants, and related materials. Commonwealth Bur. of Soil Science Techn. Comm. 44 Harpenden (1948).
- 4 — J. HAALAND — IX^e Coll. Spectr. Inter. Lyon (1961) (en cours d'impression).
- 5 — H. KAISER — Spectrochimica Acta, 2, 1 (1941).
- 6 — M. HONERJAGER-SOHN — Spectr. Acta, 2, 396 (1944).
- 7 — E. CERRAI, G. ROSSI — Rapport CISE n° 70 (1959).
- 8 — F. C. CANNEY — Bull. Geol. Soc. Am., 63, 1238 (1952).
- 9 — P. MIRONE, G. ROSSI — Ann. Chimica, 49, 306 (1959).
- 10 — G. ROSSI — Spectr. Acta, 16, 25 (1960).
- 11 — R. BRECKPOT — Spectr. Acta, 1, 137 (1941).
- 12 — G. ROSSI, J. MELAMED — Rapp. CEA SC 61.003 (1961).

